

Функциональные свойства композитов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и акцепторно-допированных твердых растворов (семейство LAMOX)

Партин Григорий Сергеевич

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина

Анимца Ирина Евгеньевна, д.х.н.

grigory.partin@urfu.ru

Молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ известен как родоначальник семейства кислород-ионных проводников LAMOX, проявляющий высокие значения электропроводности в интервале температур 500-800 °С. При 800 °С значения достигают $6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что сопоставимо с величиной проводимости для стабилизированного оксида циркония. Структурный переход $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (~580 °С) подавляется посредством замещения части Мо, например, на W. В результате при комнатной температуре стабилизируется высокосимметричная β -фаза, кислородный транспорт в которой облегчен по сравнению с α -фазой.

Предполагается, что композиционные системы на основе фаз семейства LAMOX могут быть использованы в качестве высокоэффективных кислород-ионных электролитов для твердооксидных топливных элементов, работающих в среднетемпературной области (500-700 °С).

В данной работе для реализации высоких значений величин ионной проводимости было проведено гомогенное допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (гетеровалентное замещение La^{3+} и Mo^{6+} на катионы с более низкой степенью окисления – Ba^{2+} и Ti^{4+} , Nb^{5+} , соответственно) и гетерогенное допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ диоксидом титана различной степени дисперсности. Твердофазным методом получены фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM), $\text{La}_2\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LMW), $\text{La}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LBMW) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1,4}\text{Nb}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (LMNW), а также композиты составов $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9-\delta-y}\text{TiO}_2\}$ (LM_yTi) и $\{(100-y)\text{La}_2\text{Mo}_{1,5-x}\text{Ti}_x\text{W}_{0,5}\text{O}_{9-\delta-y}\text{TiO}_2\}$ (LMW_yTi). Методом РФА установлен фазовый состав продуктов, область гомогенности твердых растворов $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ ($x=0-0,075$) согласуется с данными работы [1], при $x>0,075$ на рентгенограммах обнаружены дополнительные рефлексы, относящиеся к TiO_2 . Согласно данным импедансной спектроскопии добавление к основной фазе высокодисперсного TiO_2 ($S=57 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит к увеличению проводимости композитных систем LM_yTi и LMW_yTi в низкотемпературной области ($<520 \text{ °С}$) приблизительно на порядок величины, что свидетельствует о наличии композитного эффекта. Изменение парциального давления воды в атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \times 10^{-2} \times 10^{-4} \text{ атм}$) не оказывало влияния на проводимость LM и LMW. Объемная проводимость LBMW и LMNW одинакова и примерно на полпорядка величины выше проводимости LMW при $T>600 \text{ °С}$ (рис. 1). Ионный тип проводимости LM (рис. 2) и композитов LM_yTi сохраняется в широком интервале парциальных давлений кислорода P_{O_2} : от 10^{-17} до 10^{-3} атм , при $P_{\text{O}_2}<10^{-17} \text{ атм}$ появляется электронный вклад, при $P_{\text{O}_2}>10^{-3} \text{ атм}$ – дырочный.

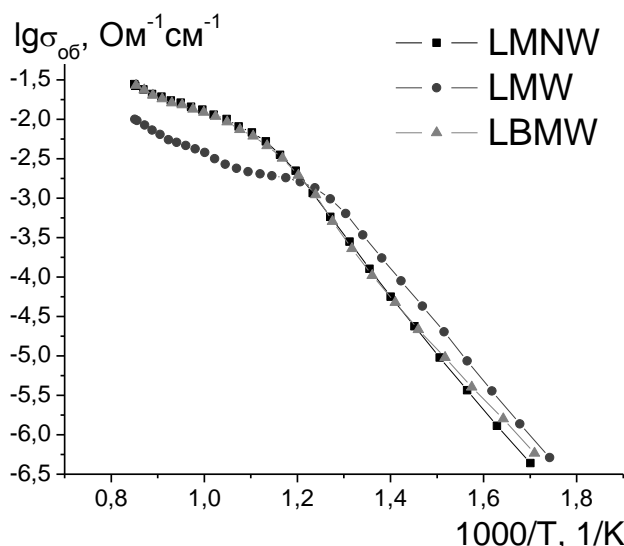


рис.1. Температурные зависимости объемной проводимости фаз

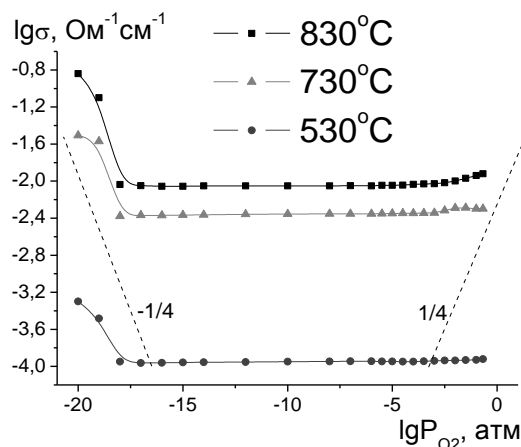


рис.2. Температурные зависимости общей проводимости LM от парциального давления кислорода P_{O_2} (пунктирными линиями обозначены теоретические тангенсы угла наклона прямой для электронной и дырочной проводимости)

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

Список публикаций:

[1] Yu J., Chao M., Li D., Li M., Wu H., Fu L., Chen H. // *Advanced Materials Research*. 2012. V. 557-559. P. 1223.

Траектории фаз в кристаллизующихся керамических расплавах

Парфенова Мария Дмитриевна

Зеленая Анна Эдуардовна, Луцык Василий Иванович

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Луцык Василий Иванович, д.х.н.

vluts@ipms.bscnet.ru

Разработка пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм позволяет не только воссоздать геометрическую конструкцию изучаемых керамических систем, но и является источником получения информации об этапах кристаллизации и формирования микроструктуры, дает возможность качественно и количественно оценивать соотношения фаз и конгломератов фаз (двойных и тройных эвтектик) для заданного состава. При помощи диаграмм вертикального материального баланса, позволяющих проанализировать этапы кристаллизации для заданного центра масс во всем интервале температур, производится анализ концентрационных полей различной размерности, получаемых при проецировании всех элементов фазовой диаграммы на концентрационный симплекс.

В качестве примера рассмотрим фазовую диаграммы псевдотройной системы Mg_2SiO_4 - $CaAl_2Si_2O_8$ - SiO_2 (A-B-C) [1-2], содержащую область расслоения двух жидкостей и пять поверхностей ликвидуса соответствующих исходным компонентам (Mg_2SiO_4 , $CaAl_2Si_2O_8$, SiO_2), инконгруэнтному соединению ($MgSiO_3=R$), области шпинели ($MgAl_2O_4=S$) и двум полиморфным модификациям SiO_2 (кristобалит=C1 и тридимит=C2). Характеризуется 4-мя невариантными превращениями: эвтектическим ($E: LE \rightarrow B+C_2+R$), двумя квазиперитектическими ($Q1: LQ1+S \rightarrow A+B$ и $Q2: LQ2+A \rightarrow B+R$) и метатектическим ($V: C1 \rightarrow C_2+R+L$, соответствующее переходу от высокотемпературной (C1) к низкотемпературной (C2) полиморфной модификации кремнезема в присутствии расплава и соединения R. модель фазовой диаграммы сформирована куполом расслаивания (i), 5 поверхностями ликвидуса (q), 23 линейчатыми поверхностями ($3ir+17qr+3vr$), 4 горизонтальными комплексами (h) при температурах невариантных точек (E, Q1, Q2, V), 8 двухфазных областей и 11 трехфазных областей (рис. 1а).

Рассмотрим этапы кристаллизации для состава $G(0.199; 0.687; 0.114)$ расположенного в двумерном поле BQ_2I симплекса BCR. Как видно из диаграммы вертикального материального баланса центр масс G пересекает 4 фазовые области ($L+B$, $L+A+B$, $L+B+R$, $B+C+R$) и два горизонтальных комплекса при температурах невариантных точек Q_2 и E (рис. 1б). После протекания реакции первичной кристаллизации $L^1 \rightarrow B_1^1$ в фазовой области $L+B$, состав попадет в фазовую область $L+A+B$, где протекает моновариантная эвтектическая кристаллизация $L^e \rightarrow A^{e(B)} + B^{e(A)}$.